

XI.

Der Apparat „Tenax“ zur Bestimmung der Wassergase. <sup>1)</sup>

Von

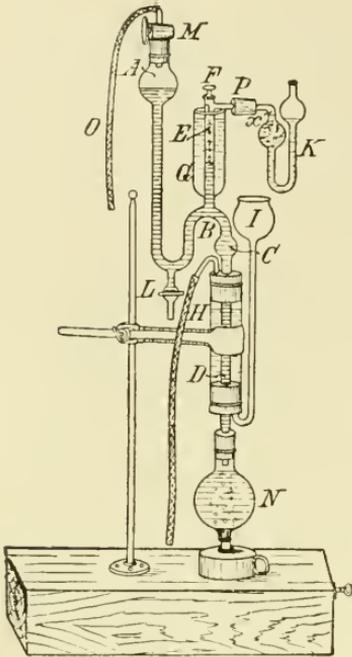
Prof. Dr. Friedrich C. G. Müller (Brandenburg a./H.).

Von den normalen gasförmigen Bestandteilen der Gewässer lässt sich die Kohlensäure leicht mittels titrierter Laugen bestimmen und zugleich chemisch binden, so dass für die eigentliche gasometrische Untersuchung nur Sauerstoff und Stickstoff übrig bleiben. Beide werden bekanntlich durch Kochen schnell und vollständig ausgetrieben, so dass sie als solche fassbar und bestimmbar sind. Obwohl nun die Ausführung dieser Operationen keine besondere Schwierigkeiten hat, verlangte sie bis dahin doch einen geübten Chemiker und die Hilfsmittel eines chemischen Laboratoriums. Die Klärung und Entscheidung vieler biologischen, hygienischen und wasserrechtlichen Fragen forderte aber dringend eine auch von Nichtchemikern und ohne Laboratorium leicht und schnell ausführbare Methode der Sauerstoffbestimmung. In richtiger Würdigung dieser Sachlage schrieb der Vorstand des Deutschen Fischereivereins anfangs der neunziger Jahre einen Preis aus für die Lösung jener Aufgabe. Es liegen über den daraufhin unter dem Kennwort »Tenax« eingereichten Apparat bis jetzt nur zwei kurz gehaltene und mehr für Chemiker bestimmte Publikationen vor, so dass es wünschenswert erscheint, heute, wo die Nachfrage nach demselben namentlich von seiten der Biologen

<sup>1)</sup> Auf Ersuchen des Leiters der Biol. Station zu Plön hat Herr Professor Müller die Freundlichkeit gehabt, den vorliegenden Aufsatz über den von ihm konstruierten sogenannten Tenaxapparat zu verfassen. Dieser Apparat wurde im Dezember 1898 infolge einer Preisbewerbung, welche die Angabe einer einfacheren Methode zur Bestimmung der Wassergase betraf, eingereicht und von einer aus vier Hochschulprofessoren bestehenden Jury einstimmig als preiswürdig anerkannt. Dr. O. Z.

eine sehr rege ist, eine ausführlichere und gemeinverständliche Beschreibung zu veröffentlichen.

Der Hauptbestandteil des Tenaxapparats ist die nebenstehend in  $\frac{1}{10}$  nat. Gr. wiedergegebene Tenaxbürette. Dieselbe besteht aus einem 10 mm weiten, im mittlern Teil **U**-förmig gebogenen Sperrrohr *ABCD*, das sich oben zu dem Eingesstrichter *A* erweitert, unten bis auf 4 mm verjüngt und bei *C* kugelförmig aufgeblasen ist. Am Scheitel der Biegung bei *B* ist das 4 ccm fassende in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilte Messrohr *E* angesetzt, welches oben durch einen gut eingeschliffenen Glasstopfen *F* geschlossen wird. Dieser Stopfen dient zugleich als Hahn und gestattet durch Umdrehen das Innere der Bürette mit dem capillaren Ansatzröhrchen *P* in Verbindung zu setzen. Das Messrohr ist von dem Kühlbecher *G* umschlossen; ebenso steckt der untere Teil des Sperrrohrs in einem Kühler *H*, dem das Kühlwasser durch das Trichterrohr *I* unten zugeführt wird, um oben durch ein gebogenes Glasrohr und einen Schlauch abzufließen.



An der abwärts gerichteten Biegung ist der Ablasshahn *L* angesetzt. Das Ganze wird in senkrechter Stellung in ein Stativ gespannt.

Die zu untersuchende Wasserprobe befindet sich unter einem durchbohrten Kautschukstopfen in einem Kölbchen *N* von 100 ccm Fassung. Nach Entfernung des in der Bohrung steckenden Verschlussstäbchens schiebt man Stopfen nebst Fläschchen von unten auf das verjüngte Ende des Sperrrohrs, wie Figur es zeigt. Nunmehr giesst man bei *A* Erdöl ein, bis dasselbe nach Ausfüllung des unteren Rohrendes in das Messrohr steigt. Man fährt nach Öffnung des Stöpsels *F* so lange mit dem Eingiessen fort, bis das Öl dicht an die Capillare des Ansatzes *D* reicht, worauf man den Stöpsel in Verschlussstellung mit der Vorsicht wieder einsetzt, dass kein Luftbläschen unter demselben abgefangen wird. Jetzt kann, nachdem noch der Kühler *H* und Becher *G*

mit Kühlwasser gefüllt, das Auskochen der Gase beginnen. Man bringt mit grosser Flamme den Inhalt schnell bis zum Sieden und kocht dann mit ganz klein gemachter Flamme 10 Minuten lang aus. Schon während des Erhitzens und beim Beginn des Kochens ist die Hauptmenge der Gase in Form grösserer Blasen in das Messrohr emporgestiegen, wobei die verdrängte Sperrflüssigkeit nach *A* hinübertritt. Beim Auskochen muss sich oben im Kölbchen und im unteren Teil des Rohrs *CD* ein wasserleerer Dampfraum bilden; doch soll man darauf achten, dass die Trennungsfläche von Öl und Wasser nicht über die Erweiterung *C* hinaufsteigt. So oft dies eintritt, entfernt man die Flamme auf einige Sekunden, worauf das Wasser, den Dampfraum ausfüllend, wieder aus dem Rohr zurückschnellt. Im Verlauf und nach Beendigung des Auskochens wird eine Portion kaltes Wasser durch den Kühler *H* gegossen.

In solcher Weise ist der ganze Gasgehalt der Probe ausgetrieben und im Messrohr gesammelt. Um das Volum abzulesen, muss zunächst aus dem Hahn *L* so viel Öl in das dafür bestimmte Fläschchen abgelassen werden, dass es im offenen Schenkel ebenso hoch steht, wie im Messrohr. Dann muss man mindestens 5 Minuten warten, damit die an der Wandung des Messrohrs hängende Flüssigkeit herabläuft. Ausserdem muss die Kuppe der Trennungsfläche klar werden. Es bilden sich nämlich in dem dickflüssigen Öl Blasen, welche nur langsam verschwinden. Wenn man's eilig hat, kann man in folgender Weise nachhelfen. Man schliesst die Eingussöffnung *A*, wie in Figur gezeichnet, mit dem mit Hahn *M* und Schlauch *O* versehenen Kautschukstopfen. Saugt man dann in schnellen Absätzen an dem Schlauch, wodurch die Kuppe im Messrohr ein wenig heruntergeht, um wieder zurückzuzuschnellen, so wird schon nach 5 Minuten wenigstens der Scheitel der Kuppe sichtbar sein. Nun liest man den Stand der Kuppe ab, gleichzeitig die Temperatur an dem kleinen in den Becher *G* gebrachten Thermometer. Dazu wird der Barometerstand notiert. Damit sind die Daten für das Gesamtvolum gegeben.

Nun folgt die Bestimmung des Sauerstoffs durch Absorption in einer Gaspipette *K* von der aus der Figur ersichtlichen Form und Grösse. Sie ist bis zum Knie ihrer Kapillare mit einer Lösung gefüllt, welche aus 1 Vol. 10 prozentigem Salmiakgeist, 1 Vol. gesättigter Lösung von anderthalb-kohlensaurem Ammon und 2 Vol.

Wasser besteht und in jeder Apotheke gemacht werden kann.<sup>1)</sup> Ausserdem enthält die Kugel Spiralen von Kupferdraht, welche die eigentlichen Vermittler der Sauerstoffabsorption sind. Die Pipette ist mittels eines Stücks dickwandiger Kautschukapillare mit dem Ansatz *P* des Messrohres verbunden und bleibt bei einer Reihe auf einander folgender Analysen daran sitzen. Nach zehn Bestimmungen muss die Flüssigkeit erneuert werden. Die an sich farblose Lösung wird durch Sauerstoffaufnahme blau. Die Kupferspiralen reichen zwar für hunderte von Bestimmungen, werden aber schliesslich aufgezehrt. Man hält deshalb einige Reservepipetten vorrätig, welche mit Spiralen gefüllt für 60  $\mathcal{J}$  erhältlich sind.

Es ist nun ohne weiteres einleuchtend, wie man nach Aufdrehung des Hahns *F* das Gas durch Blasen an *O* aus dem Messrohr in die Pipette hinuntertreiben und umgekehrt durch Saugen wieder zurückziehen kann. Man beachtet dabei, dass weder Öl nach der Pipette, noch Absorptionsflüssigkeit in das Messrohr gelangt, was übrigens nicht das Resultat, sondern nur die Sauberkeit beeinträchtigen würde. Man treibt also das Gas in die Pipette, zieht es nach 2 Minuten zurück, um es sofort nochmals auf 5 Minuten hinüberzutreiben. Jetzt ist aller Sauerstoff absorbiert und nach 5 Min. Wartens kann das Volum des Stickstoffs abgelesen werden.

Schliessen sich mehrere Bestimmungen an, sei es sofort oder nach Stunden und Tagen, so bleibt das Öl im Apparat und das Kölbchen an seinem Ort. Nach Schliessen der Hähne lässt sich das Kölbchen abziehen, ohne dass Öl ausfliesst, und ein anderes mit einer neuen Probe aufstecken, worauf dann die Arbeit weiter geht, wie vorhin beschrieben.

Wenn das Messrohr nach einer Bestimmung sehr verschmiert erscheint, wird es mit einem Röllchen Fliesspapier ausgewischt, nachdem durch Saugen an *O* und Schliessen von *M* das Öl heruntergebracht. Falls die Bestimmungen sofort aufeinander folgen, lässt man nach dem Auskochen das Kölbchen in kaltes Wasser tauchen, damit es bei Beginn der neuen Operation abgekühlt ist. Auch

<sup>1)</sup> 1 Vol. solutio conc. amm. sesquicarb.

1 Vol. liquor amm. caust. 10 %.

2 Vol. aqua dest.

aus dem Kühlbecher wird das Wasser, falls es sich erheblich über die Temperatur der Umgebung erwärmt, mittels eines Schlauchs abgehebert und durch kaltes ersetzt.

In der geschilderten Weise lässt sich jede Analyse, wenn man Eile hat, binnen einer halben Stunde durchführen, wobei man aber nur 15 Minuten am Apparat beschäftigt ist. Aus dem Gesagten geht hervor, wie einfach und leicht verständlich Apparat und Methode, dass alle dabei eintretenden Vorgänge wesentlich physikalischer Natur sind und sich deutlich sichtbar abspielen, dass die Manipulationen weder besonderes Geschick noch Nachdenken erfordern, so dass sich jeder halbwegs anständige Mensch auf den Apparat einarbeiten kann. Natürlich verlangt auch der Tenax Einübung. Erst bei dauernder Benutzung wird man mit allen seinen Eigenarten vertraut, lernt Missgriffe vermeiden und gewinnt diejenige Handfertigkeit, welche ein sicheres, schnelles, schliesslich rein mechanisches Arbeiten gewährleistet.

Es erübrigt nun festzustellen, welche Genauigkeit den mit dem Tenax erhaltenen Ergebnissen beizumessen ist. Was zunächst die Ablesung betrifft, so sind die 0,1 ccm entsprechenden Teilstriche des Messrohrs weit genug auseinander, um mit Sicherheit 0,01 abschätzen zu können, wobei dank der auf der Rückseite angebrachten korrespondierenden Teilung die normale Lage der Visierlinie gesichert ist. Nun bleibt noch die Korrektion wegen der Kuppelwölbung, von welcher übrigens die Sauerstoffzahl, als Differenz zweier Ablesungen, gar nicht berührt wird. Man kann nun selber sowohl die Grösse dieser Korrektion als die Richtigkeit der Teilung mit Hilfe eines kleinen, geprüften Messzylinders von der Weite des Messrohrs feststellen. Man setzt den Apparat zusammen ohne die Pipette und füllt ihn ganz mit Öl, so dass dies beim Einsetzen des Stopfens in die Eingussöffnung bis in den Hahn *M* steigt, den man dann schliesst. Nun dreht man *F* auf und lässt aus *L* kleine Portionen Öl in den Messzylinder fließen und vergleicht nach genügendem Abwarten die Ablesungen. Nebenbei bemerkt darf kein Tropfen an *L* hängen bleiben; man muss abbrechen in dem Moment, wo sich ein Tropfen löste. Auch tut man, um von dem Meniskus im Zylinder unabhängig zu sein, vorab so viel Öl hinein, dass die Kuppe genau auf 1,00 einsteht. Lässt man nun aus dem Apparat so viel Öl in den Zylinder, dass es z. B. bei 2,55 steht und man liest oben am Messrohr 2,63 ab,

so beträgt die Korrektur — 0,08. Dies ist der Betrag, der bei einer grösseren Anzahl von der Firma Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau, Thüringen, bezogenen Tenaxbüretten übereinstimmend in Abzug gebracht werden musste.

Hinsichtlich der beim Tenaxapparat befolgten Methode ist zu beachten, dass die Gase in der Sperrflüssigkeit nicht ganz unlöslich sind. Wenn man luftgesättigtes gewöhnliches Brennpetroleum nimmt, erhält man bei sauerstoffreichen Gasen etwas zu wenig, bei sauerstoffarmen etwas zu viel Sauerstoff. Obwohl dieser Fehler in den meisten Fällen praktisch belanglos ist, verwenden wir trotz seiner unangenehmen Schaumbildung das unter dem Namen Vaselineöl bekannte hochsiedende Petroleumdestillat vom sp. Gew. 0,87. Dieses löst den Sauerstoff so wenig und so langsam, dass bei den im Tenaxapparat obwaltenden Verhältnissen ein bemerkbarer Fehler nicht eintritt, wie durch umfangreiche Untersuchungen<sup>1)</sup> des Verfassers festgestellt worden. Die beste Bestätigung war die, dass man bei der Analyse mit Luft gesättigter Wasserproben, die zu erwartenden Gasgehalte auch richtig vorfand. Allerdings ist es hier schwer möglich, Lösungen von genau bestimmtem Gehalt herzustellen, wie von festen und flüssigen Substanzen. Ausserdem sind den bis dahin gültigen aus Bunsens klassischen Arbeiten hervorgegangenen Löslichkeitskoeffizienten neuerdings erheblich höhere von seiten Winklers gegenübergestellt. In nachstehender Tabelle sind die Gehalte an Stickstoff und Sauerstoff aufgeführt, welche nach beiden Autoren in 100 Raumteilen Wasser der betreffenden Temperatur bei genauer Sättigung mit Luft vorhanden sein müssten.

	Stickstoff		Sauerstoff.	
	B.	W.	B.	W.
0°	1,61	1,86	0,86	1,02
5°	1,41	1,64	0,75	0,90
10°	1,28	1,47	0,68	0,80
15°	1,17	1,33	0,63	0,71
20°	1,11	1,22	0,60	0,65
25°	1,07	1,13	0,58	0,59
30°	1,04	1,06	0,56	0,55

<sup>1)</sup> Nähere Mitteilungen bringt Prof. Dr. Curt Weigelt in den „Vorschriften für die Untersuchung von Abwässern und Fischwässern“. Berlin, Verlag des deutschen Fischerei-Vereins.

Die einschlägigen mit dem Tenax erhaltenen Zahlen stimmen in Bezug auf den Stickstoff mit den Winklerschen, stellenweise über dieselben hinausgehend; beim Sauerstoff liegen sie in der Mitte, niemals unterhalb den Bunsenschen Werten.

Für die Praxis hat obige Tabelle lediglich insofern Wert, als wenn höhere Sauerstoffgehalte als die Winklerschen gefunden werden, eine Übersättigung, wenn niedrigere als die Bunsenschen, eine Untersättigung vorliegt; erstere als die Folge intensiven Pflanzenlebens, letztere als Folge tierischer Respiration, Verwesung und des Zuflusses leicht oxydierbarer Verunreinigungen.

Es ist hier der Ort, noch darauf hinzuweisen, dass für jedes Gas und jede Temperatur die Löslichkeit auch von der Dichte abhängt. Die Dichte aber wird einmal bedingt durch den Druck. Ein Hochgebirgsbach bei einem Luftdruck von 600 mm ist im Verhältnis 60:76 gasärmer; 10 m unterhalb des Wasserspiegels eines norddeutschen Sees ist die Löslichkeit verdoppelt. Zweitens wirkt Verdünnung mit einem andern Gase genau so wie die entsprechende Druckverminderung. Der Sauerstoff ist in der Luft in 21prozentiger Verdünnung, mithin nimmt Wasser mit Luft gesättigt nur  $\frac{21}{100}$  der Sauerstoffmenge auf, welche es beim Schütteln mit reinem Sauerstoff aufnehmen würde. Vom atmosphärischen Stickstoff werden  $\frac{79}{100}$  gelöst. Die Zahlen der obigen Tabelle sind mittels dieser Multiplikatoren aus den Löslichkeitskoeffizienten der reinen Gase abgeleitet. In analoger Weise werden von Kohlensäure, welche sich zu 90% in Wasser von 20° löst, aus der Luft wegen der 3000fachen Verdünnung nur 0,03% aufgenommen. Sobald der Gasgehalt durch anderweitige Quellen über diese Normalgehalte gesteigert wird, findet ein Ausströmen in die Atmosphäre statt. Gesättigtes kohlen-saures Wasser verliert mit Luft geschüttelt in wenigen Minuten seinen ganzen Kohlensäureüberschuss. Umgekehrt kann man aus lufthaltigem Wasser allen Sauerstoff und Stickstoff in kürzester Zeit mittels reiner Kohlensäure ausschütteln.

Die nämlichen Gesetze gelten auch für andere Flüssigkeiten, z. B. das Öl im Tenaxapparat. Luftgesättigtes Petroleum kann aus Wassergas, dessen Zusammensetzung nur wenig von der normalen abweicht, weder etwas aufnehmen, noch an dasselbe etwas abgeben. Handelt es sich aber um so abnorm sauerstoffreiches Gas, wie es Knauthe zuerst mittels des Tenax im sonnenbestrahlten Teichwasser nachgewiesen, so wird an das Öl etwas

Sauerstoff abgegeben und aus demselben etwas Stickstoff aufgenommen. Würde man nun unmittelbar hinterher das aus dem nämlichen Teich gegen Morgen entnommene und fast des ganzen Sauerstoffes beraubte Wasser untersuchen, so müsste etwas Sauerstoff aus dem Öl in die entbundenen Gase treten. Die so entstandenen immer nur sehr geringen Fehler kann man, wie wohl zu beachten, nicht nur nachträglich abschätzen, sondern sie lassen das Ergebnis noch erstaunlicher erscheinen, als es an sich schon ist. Am besten wird man bei ähnlichen Untersuchungen mit zwei Tenaxbüretten arbeiten; wo aber nur eine vorhanden, das Öl wechseln.

Nach alledem bleibt auch bei den extremsten Fällen der Apparat unbedingt zuverlässig. Die mittlere Fehlergrenze von  $\pm 0,01$  ist für die Praxis hinreichend enge. Ja, wenn der Tenax auch nur auf 0,1 sicher ginge, bliebe er gleichwohl für den Biologen und Hygieiniker ein überaus brauchbares Werkzeug.

Und nun noch eins, das besonders ins Gewicht fällt: Man hat im Tenax die Gase in Substanz vor sich. Wenn ich in demselben nach 10 Minuten Kochen z. B. 1,60 ccm Gase erhielt und diese in einer frisch gefüllten Pipette auch nach wiederholtem Hinübertreiben nur auf 1,35 zurückgehen, so ist das ein auch juristisch unanfechtbarer Beweis abnormen Sauerstoffmangels. Ob ich geschickt oder ungeschickt gearbeitet, ändert nichts daran. Als Knauthe an der eben fertiggestellten und noch nicht veröffentlichten Tenaxbürette das erste Kölbchen Sommernachmittagswasser aus dem Dorfteiche auskochte, erwies sich das Messrohr zu klein. Als dann das Gas zum grössten Teil in der Pipette verschluckt wurde, bedeutete das trotz der Unregelmässigkeit unbestritten eine ebenso wichtige, als überraschende Entdeckung.

Wie ganz anders stellt sich eine rein chemische Methode, wie die Winklersche Bestimmung des Wassersauerstoffs. Ohne dass man etwas von dem Gase zu sehen bekommt, berechnet sich seine Menge nach einer langen Reihe sehr nett angeordneter, aber nur dem Fachchemiker verständlichen und geläufigen Reaktionen aus der am Schluss verbrauchten Menge Thiosulfatlösung. Das Resultat ist, die prinzipielle Richtigkeit der Methode vorausgesetzt, doch offenbar nur dann richtig, wenn die Reagenzien rein, der Titer richtig und die ganze Arbeit vorschriftsmässig mit fachmännischer Geschicklichkeit durchgeführt worden. Und dann

bleibt es noch fraglich, ob nicht irgendwelche ungewöhnliche Beimengungen oder Umstände unkontrollierbare Störungen veranlassten. Der Titer der Thiosulfatlösung ist wenig beständig und seine wiederholte Feststellung und Revision kann ausserhalb des Laboratoriums und von Nichtchemikern schwerlich bewerkstelligt werden. Nimmt man endlich noch hinzu, dass der Stickstoffgehalt unbekannt bleibt, dessen Kenntnis schon der Kontrolle wegen erwünscht ist, so kann von einer Konkurrenz der gedachten Methode mit der gasometrischen des Tenax nicht wohl die Rede sein. Die sichtbar aufgefangenen Gase mit zweifelndem Auge anzusehen, zu Gunsten einer neu aufgetauchten, verwickelten und mit Fehlerquellen behafteten indirekten chemischen Methode, wird keinem objektiven Beobachter in den Sinn kommen.

Das Preisausschreiben des Vorstands des Deutschen Fischereivereins forderte nicht nur eine bequeme, schnelle und von Nichtchemikern ausführbare Methode zur Bestimmung der Wassergase, sondern knüpfte daran aus naheliegenden, triftigen Gründen noch die Bedingung, dass die Untersuchung auch unabhängig von einem chemischen Laboratorium auf Reisen, ja im Freien stattfinden könnte. Dass damit der Konstrukteur sehr beengt wurde und auf allerlei Nebenumstände und sogenannte Kleinigkeiten Rücksicht nehmen musste, wobei es ohne vieles Hinundherprobieren gar nicht abgeht, liegt auf der Hand. Es ist nun tatsächlich gelungen, die beschriebene Tenaxbürette nebst Pipette, zwei Kölbchen, Stativ, Lampe, Öl, Spiritus, Reagenzien, Thermometer und allen den andern notwendigen Utensilien in einem Kasten mit den Aussenmassen 50, 25, 9 cm unterzubringen, welcher an einem Ledergriff bequem getragen werden kann und mit Inhalt  $3\frac{1}{2}$  kg wiegt. Jedes Stück ist auf der ausziehbaren Lade zwischen federnden Klemmen in der Art festgelegt, dass es mit einem Griff herausgenommen oder wieder eingelegt werden kann. Die Oberseite des polierten Kastens ist mit Wachstuch überzogen und hat mitten eine Metallplatte, in welche das Stativ eingeschraubt wird, so wie es Fig. I zeigt. Mit diesem Kasten trägt man alles mit sich, um selbst im Freien eine Bestimmung der Wassergase ausführen zu können.

In der Regel wird der Forscher irgendwo Station machen und dort den Apparatenkasten belassen, während er die Wasserproben heranholt. Deshalb gehört zum vollständigen Tenaxapparat

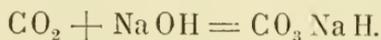
noch ein leichtes, am Ledergriff zu tragendes Probekästchen von den Abmessungen 7 : 15 : 26 cm, welches ebenfalls zwischen passenden Klemmen 6 Stück der numerierten, mit Verschlussstopfen ausgerüsteten 100 ccm-Kölbchen enthält. Ausserdem kommt noch das kleine Stabthermometer, 2 Tropfgläschen mit Phenolphthalein und  $\frac{1}{22}$  Normal-Natronlauge hinein.

Während die Kohlensäure nach dem gleich zu beschreibenden Verfahren an Ort und Stelle sofort bestimmt wird, werden die Proben für die Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung bis zum Überlaufen in die Kölbchen gefüllt, worauf man, ohne Luft abzufangen, die Kautschukstopfen eindreht, deren Bohrung mit dem Glasstöpsel schliesst und das Ganze in das Kästchen legt. Es ist aber noch zu bemerken, dass man vor der Füllung in das Kölbchen mindestens die doppelte Menge Natronlauge, welche zum Neutralisieren der Kohlensäure verbraucht wurde, einbringt.

Wenn es sich ferner um Gewässer handelt, welche mit sauerstoffzehrenden Stoffen verunreinigt sind, so müssen die Proben bis zur bleibenden Rötung mit Kaliumpermanganat versetzt werden.

Die Bestimmung der freien Kohlensäure geschieht leicht, zuverlässig und hinreichend genau durch Neutralisation mit einer Lauge von bestimmtem Gehalt bei Gegenwart eines scharfen Indikators. Am zweckmässigsten verwendet man die in jeder Apotheke erhältliche, 22fach verdünnte Normalnatronlauge, von der jeder Kubikcentimeter auch einem Kubikcentimeter Kohlensäure entspricht. Als Indikator dient Phenolphthalein in 2-proz. alkoholischer Lösung. Diese Reagenz ist bei Gegenwart freier Säuren farblos, färbt sich aber bei der geringsten Überneutralisation durch Alkali intensiv rot.

Der Neutralisationsvorgang wird in unserem Falle ausgedrückt durch die Gleichung:



Man füllt eines der Kölbchen unter Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein und setzt dann aus dem beigegebenen in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilten Tropfröhrchen unter Umschütteln so lange Lauge hinzu, bis auch nach 3 Minuten über einem weissen Taschentuch eine schwache Rötung sichtbar bleibt. Je 3 Tropfen Lauge zeigen 0,1 Kohlensäure an. Nach einiger Übung titriert man auf einen Tropfen genau; die Genauigkeitsgrenze ist also  $\pm 0,03$ .

Wie oben bemerkt, beträgt der normale  $\text{CO}_2$ -Gehalt durchlüfteten Wassers nur 0,03. Mithin wird schon beim zweiten Tropfen Lauge Rotfärbung eintreten. Häufig tritt der Fall ein, dass sofort beim Zusatz von Phenolphthalein Rötung erfolgt. Dies ist ein Beweis, dass keine Spur freier Kohlensäure vorhanden. Was die Rötung bewirkt, ist nicht etwa freier Kalk, sondern kohlenaurer Kalk, welcher ja in Wasser nicht völlig unlöslich ist. Bis gegen Ende April zeigt z. B. nach den Beobachtungen des Verfassers an sonnigen Tagen das Havelwasser regelmässig alkalische Reaktion und Sauerstoffüberschuss. Das Pflanzenleben im Wasser ist also bereits sehr rege, während die Verwesungsvorgänge und grossenteils auch das Tierleben wegen der niedrigen Temperatur fast zum Stillstand gekommen sind.

Ist neben der Kohlensäure noch die Anwesenheit anderer Säuren zu vermuten, so füllt man das gut ausgespülte Kölbchen nach der Titration nochmals und nimmt es ordnungsmässig geschlossen mit. Auf der Station steckt man den im Kasten vorhandenen Glockentrichter durch die Stopfenbohrung, erhitzt zum Sieden und kocht 5 Minuten über kleiner Flamme aus. Lässt man nun einige Tropfen Phenolphthalein in den Trichter fallen, so zeigt eine sofort eintretende Rötung die Abwesenheit fixer Säuren an. Bleibt hingegen die Rötung aus, so kühlt man ab und titriert mit Lauge fertig. Damit erhält man die äquivalente Menge der fremden Säure. Diese ergibt von der in der ungekochten Probe an der Schöpfstelle ermittelten Gesamtmenge von Säure abgezogen den Gehalt an freier Kohlensäure.

Die Reduktion der Gasvolumen auf 0 und 760 mm ist auch bei Anwendung von Tabellen eine lästige Arbeit. Deshalb hatte Verfasser bereits bei der ersten Veröffentlichung speziell für den Tenax ein Reduktionsinstrument, ein sogenanntes Volumeter, konstruiert. Leider stellten sich mit der Zeit Mängel heraus, die auch bis jetzt noch nicht so weit gehoben sind, um dies Hilfsinstrument veröffentlichen zu können. Dagegen ist der Verfasser inzwischen auf ein graphisches Reduktionsverfahren gekommen, das fast ebenso bequem ist wie das geplante Volumeter und natürlich frei von den Fehlern eines solchen. Die dazu dienende Tafel ist nebst einer kurzen Erläuterung diesem Aufsätze angehängt. Man suche unten die am Thermometer abgelesene Temperatur des Kühlwassers im Becher *G* der Tenaxbürette, z. B.  $22^{\circ}$ , gehe

auf der betreffenden Vertikalen in die Höhe bis zu der dem Barometerstand entsprechenden schrägen Linie, z. B. 758; so liest man horizontal links den Reduktionsfaktor 0,899 ab. Hiermit ist das beobachtete Volum zu multiplizieren. Es genügt für unsere Zwecke, die Thermometerstände auf ganze Grade abzurunden, da eine Abweichung von  $1/2^{\circ}$  das Resultat nur um  $1/600$  ändern würde, also um einen Bruchteil, der weit unter der Fehlergrenze liegt. Der Barometerstand braucht aus ähnlichen Gründen nur auf 2 mm genau zu sein. Überhaupt sei an dieser Stelle vor der oft gerügten Unsitte vieler Forscher, insonderheit der Chemiker, gewarnt, aus Mangel an mathematischer Schulung, oder um dem Laienpublikum zu imponieren, eine oder zwei Dezimalen mehr anzuhängen, als im besten Falle garantiert werden können. Unser Tenax geht bis auf eine Einheit der zweiten Dezimale genau, es ist also mindestens überflüssig, in die dritte hinein zu reduzieren oder gar diese errechnete dritte Dezimale zu veröffentlichen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die ersten Exemplare des Tenaxapparats von der Firma Alt, Eberhardt & Jäger, Ilmenau (Thüringen), in vollkommener Weise angefertigt sind. Der vollständige Tenaxapparat mit Apparatenkasten, Probekästchen und einem Behälter mit einem Vorrat von Chemikalien liess sich nicht unter 80 Mark herstellen. Dagegen kostet der Hauptteil des Apparats, die Tenaxbürette nebst 2 Pipetten und 6 Kölbchen, nur 12 Mark. Alle Teile werden auch einzeln von der genannten Firma vorschriftsmässig und zu billigem Preise geliefert. Auch die Firma Max Kähler & Martini, Berlin, sei als Lieferantin genannt.



Tafel zur Reduktion eines feuchten Gasvolums auf 0° und 760 mm.

Von

Prof. Dr. Friedrich C. G. Müller.

In dem Netz der Tafel entsprechen die schrägen Linien dem äusseren Druck, die vertikalen den Temperaturen, die horizontalen dem zugehörigen Reduktionsfaktor, d. h. der Zahl, mit welcher das bei der betreffenden Temperatur und dem betreffenden Druck feucht gemessene Gasvolum zu multiplizieren ist.

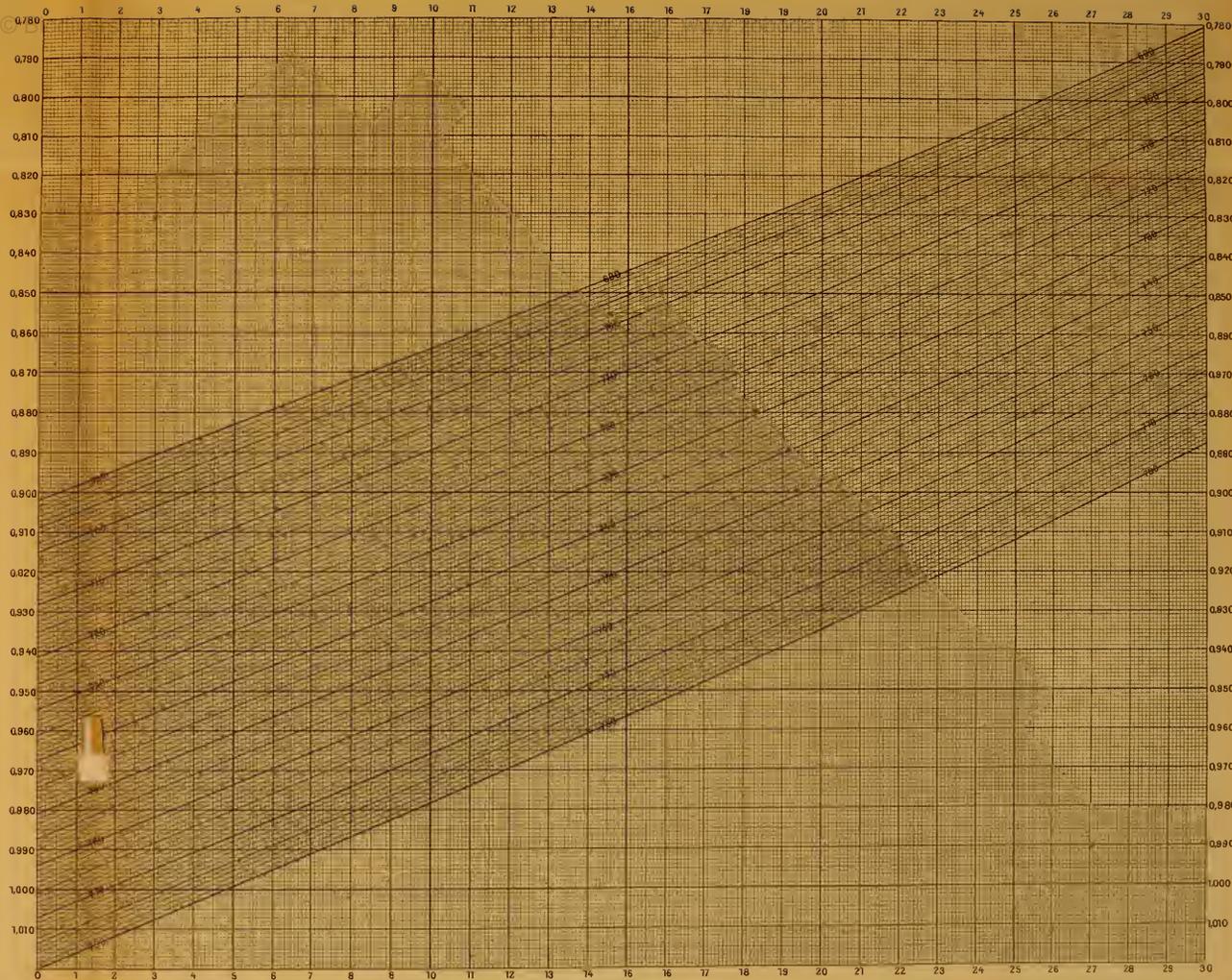
Sei z. B. das bei 15,3° und 754 mm Luftdruck unter Niveaugleichheit abgelesene Gasvolumen gleich 3,54 ccm, so suche man unten den Punkt 15,3 und gehe auf seiner Vertikalen bis zur schrägen Linie 754. Der gefundene Punkt liegt auf der Horizontalen 0,923. Dann ist das auf Normalverhältnisse reduzierte Volum  $3,54 \times 0,923 = 3,26$  ccm.

Man erleichtert sich diese Arbeit durch Anlegung eines Papierstreifens nach Muster des in der Tafel durch zwei vertikale Linien, z. B. 18 und 20, und die unterste schräge gebildeten Trapezes.

Zu bemerken ist, dass die schrägen Linien keine Geraden sind, weil eben die ungleichmässig wachsende Spannung des Wasserdampfes berücksichtigt worden ist.

Die Druckzahl, Luftdruck plus dem Druck der Sperrflüssigkeit, kann auf ganze Millimeter abgerundet werden, da ja  $\frac{1}{760}$  weniger als ein Tausendstel ist.

Wenn die Temperaturen auf ganze Grade abgerundet werden, beträgt der Fehler höchstens  $\frac{1}{4} \%$ , was in den meisten Fällen ohne Belang ist.



W.D. C. Neumann, Stuttgart.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Forschungsberichte aus der Biologischen Station zu Plön](#)

Jahr/Year: 1903

Band/Volume: [10](#)

Autor(en)/Author(s): Müller Friedrich Carl Georg

Artikel/Article: [Der Apparat "Tenax" zur Bestimmung der Wassergase 177-188](#)